范明洲,张 卉,王 龙,等.富里酸、硫酸盐与碱度耦合影响下的给水管网铁释放及管垢铁形态 [J]. 中国环境科学, 2026,46(1):168-177.
Fan M Z, Zhang H, Wang L, et al. Iron release and iron form of pipe scale in water distribution system under the coupling influence of fulvic acid, sulfate and alkalinity FAN [J]. China Environmental Science, 2026,46(1):168-177.

富里酸、硫酸盐与碱度耦合影响下的给水管网铁释放及管垢铁形态

范明洲[1],张 卉[1*],王 龙[1],张 珊[2],贾培馨[1],冯永嘉[1],万 涛[3],纪怡梦[1],朱净昱[1] (1.西安建筑科技大学环境与市政工程学院,陕西 西安 710055；2.济南市政公用资产管理运营有限公司,山东 济南 250021；3.西安建筑科技大学未来技术学院,陕西 西安 710055)

摘要：给水管网中的铁释放问题对水质安全构成严重威胁.通过建立静态模拟实验系统,研究了富里酸(FA)、硫酸根离子(SO_4^{2-})和碱度(Alk)耦合作用对管网铁释放行为的影响,揭示了不同水质条件下管垢的微观形貌演变、物相转化和元素赋存形态变化.基于主成分分析(PCA),构建了铁释放预测模型,定量表征了各影响因素的相对重要性及其交互作用强度.结果表明,FA=4mg/L、SO_4^{2-} =240mg/L、Alk =100mg/L $CaCO_3$ 的条件下,钢管和铸铁管中铁释放量达到最大值,分别为 4.82 和 3.60mg/L.SO_4^{2-}和 FA 与铁释放量呈正相关关系,而碱度与铁释放量呈负相关关系,且影响程度为：碱度> SO_4^{2-}>FA.

关键词：供水管网；铁释放；水质参数；耦合作用；管垢稳定性
中图分类号：X52 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2026)01-0168-10

Iron release and iron form of pipe scale in water distribution system under the coupling influence of fulvic acid, sulfate and alkalinity. FAN Ming-zhou[1], ZHANG Hui[1*], WANG Long[1], ZHANG Shan[2], JIA Pei-xin[1], FENG Yong-jia[1], WAN Tao[3], JI Yi-meng[1], ZHU Jing-yu[1] (1.School of Environment and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2.Jinan Municipal Public Utilities Asset Management and Operation Co., Ltd, Jinan 250021, China; 3.School of Future Technology, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China). *China Environmental Science*, 2026,46(1)：168~177

Abstract：The release of iron in drinking water distribution systems (DWDSs) poses a severe threat to water supply safety. By establishing a static simulation experimental system to systematically investigate the coupled effects of fulvic acid (FA), sulfate ions (SO_4^{2-}), and alkalinity (Alk) on iron release in DWDSs and the changes of pipe scale micromorphology, crystalline composition, and elemental speciation. Based on principal component analysis (PCA), a prediction model for iron release was developed, quantitatively characterizing the relative importance of various influencing factors and their interaction intensities. Results showed that under conditions of FA=4mg/L, SO_4^{2-}=240mg/L, and Alk =100mg/L $CaCO_3$, iron release reached the maximum of 4.82 and 3.60mg/L for steel and cast iron pipes, respectively. SO_4^{2-} and FA were positively correlated with iron release, while alkalinity showed negative correlations. The relative influences of these factors followed the order: alkalinity > SO_4^{2-} > FA.

Key words：drinking water distribution system；iron release；water quality parameters；coupled effect；pipe scale stability

在我国,由于金属给水管道的广泛采用,特别是早期灰口铸铁管的大量使用,使得铁释放及“黄水”问题成为了目前管网水二次污染的主要内容[1-2].铁释放主要是指管网内壁的腐蚀管垢,在水力、水质及微生物作用下被破坏,使得大量铁锈物质溶于水的现象[3].其中,常见的水质因素包括硫酸根(SO_4^{2-})、碱度(Alk)、天然有机物(NOM)等[4-6].多数研究表明,SO_4^{2-}能够促进给水管网中铁的释放,但是其机理仍在不断完善.一方面,SO_4^{2-}能够与管垢中的FeOOH 发生反应,导致管垢结构被破坏,释放大量的铁[7].另一方面,SO_4^{2-}能够促进管道的腐蚀,生成的Fe^{2+}可以进一步与 SO_4^{2-}反应,使得管垢内部酸性增加,从而促进了铁的释放式(1,2)[8].

此外,SO_4^{2-}浓度的升高会提高管网水中的电导率,加快电化学腐蚀速率,生成大量 Fe^{2+},并最终释放到水中[9].高浓度的 SO_4^{2-}会导致管网中出现厌氧环境,此时,管垢中的三价铁氧化物会被还原为 Fe^{2+},造成铁释放(式 3)[10].还有研究表明,SO_4^{2-}含量的增加可以促进 α-FeOOH 的生成,α-FeOOH 较为稳定,但容易吸附水中的 Fe 并发生释放(式 1,4).很多学者还认为,SO_4^{2-}能够促进硫酸盐还原菌(SRB)的生长,导

收稿日期：2025-05-12
基金项目：陕西省自然科学基础研究计划(2025JC-YBMS-563)
* 责任作者, 副教授, zhanghui@xauat.edu.cn

致腐蚀加剧,生成的 Fe^{2+}又进一步被释放式 5,6[11].

$$Fe(s)-2e^{-}\rightarrow Fe^{2+} \quad (1)$$

$$Fe^{2+}+2H_2O+SO_4^{2+}\rightarrow Fe(OH)_2+H_2SO_4 \quad (2)$$

$$Fe^{2+}+2FeOOH+2H^{+}\rightarrow 3Fe^{2+}+4OH^{-} \quad (3)$$

$$2Fe^{2+}+\frac{1}{2}O_2+4OH^{-}\rightarrow 2\alpha\sim FeOOH+H_2O \quad (4)$$

$$4H_2+SO_4^{2-}\rightarrow S^{2-}+4H_2O(\text{SRB作用}) \quad (5)$$

$$4Fe+SO_4^{2-}+4H_2O\rightarrow FeS+3Fe(OH)_2+2OH^{-} \quad (6)$$

碱度对铁释放的影响主要通过形成保护膜和 pH 缓冲作用两个方面体现.适当提高碱度可以促进管垢表面形成碳酸盐保护膜,从而抑制铁的释放(式 7,8)[12].然而,当碱度过高时,过量的碳酸根离子可能与铁离子形成可溶性络合物,反而促进铁的释放[13].此外,碱度的增加还能够提高水的缓冲能力,使得 pH 波动影响较小,导致钝化膜防护效果的增强[14].

$$Fe^{2+}+HCO_3^{-}\rightarrow FeCO_3+H^{+} \quad (7)$$

$$Fe^{2+}+CO_3^{2-}\rightarrow FeCO_3 \quad (8)$$

富里酸(FA)是水中一种典型的溶解性有机物(DOM),它可以利用自身的羧基(−COOH)和酚羟基(−OH)等官能团与 Fe^{2+}和 Fe^{3+}生成络合物,增加水中铁的含量;还可以吸附在管垢上提高其中铁氧化物的表面电荷,使得这些铁氧化物扩散至水中[5,15].一些研究表明,DOM 能够促进无定形铁腐蚀产物的生成,从而对铁的释放起促进作用[16-17].此外,DOM 能够促进管网中生物膜的生长和微生物的代谢活动.微生物在金属表面的不规则地堆积附着,导致形成氧的浓差电池加速管道的锈蚀[18-19].

尽管国内外已经开展了大量的给水管网铁释放研究,然而,现有研究多局限于单一因素效应的探讨,难以揭示实际给水系统中多因素耦合作用下的铁释放规律.特别地,在水质波动频繁的实际场景中,各因素间可能存在复杂的协同或拮抗效应.例如, SO_4^{2-}与碱度的交互作用被证实显著影响铁的释放行为[20-21],但其内在机制仍未厘清.因此,应进一步研究不同因素耦合作用下的给水管网铁释放过程,探究其作用机理,以完善给水管网铁稳定性理论体系.

本文以 SO_4^{2-}、碱度和 FA 为切入点,通过静态模拟实验,研究了上述因素复合作用下的给水管网铁释放过程,并基于主成分分析法,建立了铁释放预测模型,定量分析了各因素影响程度及其交互作用强度.此外,结合扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP−OES)等方法,探究了管垢微观形貌演变规律、物相转化特征和元素赋存形态变化.研究结果将为深入和完善给水管网铁释放作用机制、控制“黄水”发生,提供了重要的理论基础和技术支持.

1　材料与方法

1.1　静态模拟实验系统

选用某北方城市给水系统中服役约 20 年的 DN100 钢管和铸铁管进行研究.管道经现场开挖后运至实验室,采用清水冲洗并在室温下自然风干,随后将其切割成长度为 200mm 的标准实验管段.管段上下用有机玻璃盖板密封,并在两端留有小孔用于换水和取样,搭建样式如图所示.

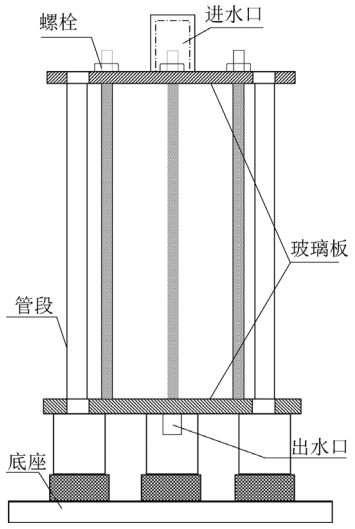


图 1　管道反应器构造

Fig.1　Pipeline reactor constructio

1.2　实验设计

本文以自来水为基础(水质见表 1),水质指标和检测方法见表 2.

表 1　自来水水质

Table 1　Tap water quality

pH 值	DO (mg/L)	电导率 (μS/cm)	碱度 (以 $CaCO_3$ 计, mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	浑浊度 (NTU)	总 Fe (mg/L)
7.28	8.11	121.50	59.90	16.80	0.40	0.15

采用正交实验设计方案,通过添加特定含量的硫酸钠(Na_2SO_4)、碳酸氢钠($NaHCO_3$)和 FA,使实验用水水质达到表 3 所示.实验总共包含 15 组,每组实验周期为 48h,以模拟实际管网中的最不利情况.实验开始前,利用自来水对实验系统进行调试,直到进、出水浑浊度和总铁浓度的变化分别不超过 0.10NTU 和 0.10mg/L,且持续 7d 以上.调试结束后,将不同水质条件的实验用水加入实验系统,分别在 2,6,12,24 和 48h 取样,检测出水 pH 值、溶解氧(DO)和总 Fe 浓度.每组实验结束后,对实验系统进行调试,然后进行下一组实验.

表 2 水质检测方法

Table 2 Measurement methods of water quality parameters

指标	检测方法及仪器	仪器型号	生产厂家
pH 值	多参数水质分析仪	HQ30d	美国 HACH
溶解氧(DO)	多参数水质分析仪	HQ30d	美国 HACH
电导率	多参数水质分析仪	HQ30d	美国 HACH
FA 浓度	UV254	N4	上海仪电分析有限公司
碱度(以 $CaCO_3$ 计)	酸碱指示剂滴定法	/	/
Cl^-	硝酸盐滴定法	/	/
SO_4^{2-}	铬酸钡沉淀法	N4	上海仪电分析有限公司
浑浊度	便携式浊度仪	2100P	美国 HACH
Fe	邻菲啰啉分光光度法	N4	上海仪电分析有限公司

表 3 实验组别

Table 3 Experimental group

实验组别	FA (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	碱度 (mg/L)	拉森比率 (LR)	实验组别	FA (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	碱度 (mg/L)	拉森比率 (LR)
1	2.00	40	100	0.56	9	4.00	240	200	1.32
2	3.00	40	100	0.56	10	2.00	140	100	1.60
3	4.00	40	100	0.56	11	3.00	140	100	1.60
4	2.00	240	300	0.88	12	4.00	140	100	1.60
5	3.00	240	300	0.88	13	2.00	240	100	2.64
6	4.00	240	300	0.88	14	3.00	240	100	2.64
7	2.00	240	200	1.32	15	4.00	240	100	2.64
8	3.00	240	200	1.32					

1.3 管垢特性分析

实验前和所有组别的实验结束后利用刮刀刮取管道内壁管垢(图 2),并在冷冻干燥后,利用 Sigma 300 型扫描电子显微镜(Zeiss,Germany),对管垢表面微观形貌进行分析;利用 Ultima IV 型 X 射线衍射仪(Rigaku, Japan)和 Jade 6.0 软件,分析管垢的晶体组成;利用 FTIR 技术,分析管垢的官能团组成.

1.4 管垢赋存形态研究

分别刮取钢管和铸铁管管垢 0.5g,根据 Krish Namurti 等提出的顺序提取法进行操作[22],每步操作完成后进行离心,并利用 Agilent720ES 型 ICP-OES 对上清液进行分析.具体操作步骤如表 4 所示.



图 2 反应前后管道宏观表征

Fig.2 Macroscopic characterization of the pipeline before and after reaction

表 4 金属赋存形态提取顺序及方法

Table 4 Extraction sequence and methods for metal form determination

步骤	组分	试剂	反应时间和温度
1	可交换态	10mL 的 1mol/L $Mg(NO_3)_2$ 在 pH=7	振荡 4h, 25℃
2	碳酸盐结合态	25mL 的 1mol/L CH_3CO_2Na 在 pH=5	振荡 6h, 25℃
3	金属-有机物配合物	30mL 的 0.1mol/L $Na_4P_2O_7{\cdot}10H_2O$ 在 pH=10	振荡 20h, 25℃
4	易还原的金属氧化物	20mL 的 0.1mol/L $NH_2OH{\cdot}HCl$ 溶解在 0.01mol/L HNO_3	振荡 30min, 25℃
5	有机结合态	(1)5mL 的 30% H_2O_2 在 pH=2 加 3mL 的 0.02mol/L HNO_3	振荡 2h, 85℃
		(2) 3mL 的 30% H_2O_2 在 pH=2	振荡 2h, 85℃
		(3) 冷却,加入 10mL $Mg(NO_3)_2$ 溶解在 20% HNO_3	振荡 30min, 25℃
6	非晶型矿物胶体结合态	10mL 的 0.2mol/L $(NH_4)_2C_2O_4$(使用 0.2mol/L $H_2C_2O_4$ 调节 pH=3)	振荡 4h, 25℃(避光)
7	结晶氧化态金属	0.2mol/L $(NH_4)_2C_2O_4$(使用 0.2mol/L $H_2C_2O_4$	振荡 30min, 95℃
8	残渣态金属	用 HNO_3 和 30%的 H_2O_2 进行消化	

1.5　基于主成分分析的铁释放预测

通过主成分分析法建立金属释放预测模型,该方法利用正交变换将原始的 6 个水质参数,即 pH 值、DO、停留时间(T)、Alk、SO_4^{2-}和 FA 浓度,降维为 3 个主成分,最终得到预测铁释放的数学模型.采用 SPSS 软件(SPSS 22.0,IBM)对原始自变量进行降维,得到如表 5 所示的成分矩阵和主成分特征值.

表 5　成分矩阵和特征值

Table 5　Component matrices and eigenvalues

变量	主成分 Z_1	主成分 Z_2	主成分 Z_3
pH 值	P_{11}	P_{12}	P_{13}
DO (mg/L)	P_{21}	P_{22}	P_{23}
T (h)	P_{31}	P_{32}	P_{33}
SO_4^{2-} (mg/L)	P_{41}	P_{42}	P_{43}
AlK (mg/L $CaCO_3$)	P_{51}	P_{52}	P_{53}
FA (mg/L)	P_{61}	P_{62}	P_{63}

注:主成分Z_1,Z_2和Z_3对应的特征值分别为λ_1,λ_2和λ_3.

每个主成分的计算如式(式 9~11)所示.

$$Z_1 = G_{11}\cdot P_{11} + G_{21}\cdot P_{21} + G_{31}\cdot P_{31} + G_{41}\cdot P_{41} + G_{51}\cdot P_{51} + G_{61}\cdot P_{61} \tag{9}$$

$$Z_2 = G_{12}\cdot P_{12} + G_{22}\cdot P_{22} + G_{32}\cdot P_{32} + G_{42}\cdot P_{42} + G_{52}\cdot P_{52} + G_{62}\cdot P_{62} \tag{10}$$

$$Z_3 = G_{13}\cdot P_{13} + G_{23}\cdot P_{23} + G_{33}\cdot P_{33} + G_{43}\cdot P_{43} + G_{53}\cdot P_{53} + G_{63}\cdot P_{63} \tag{11}$$

$$G_{ij} = \frac{P_{ij}}{\sqrt{\lambda_j}} \tag{12}$$

式中:P_{ij}是变量 i 在主成分 j 上的荷载系数,G_{ij}是变量 i 在主成分 j 中的权重.

基于主成分Z_1、Z_2和Z_3的铁释放预测模型如(式 13)所示.

$$\mathrm{Log[Fe]} = k_1Z_1 + k_2Z_2 + k_3Z_3 + k_4 \tag{13}$$

式中:[Fe]为总铁浓度;k_1,k_2,k_3,k_4 是其通过最小二乘法进行计算.

2　结果与分析

2.1　管垢特征

2.1.1　管垢的微观形貌　图 3 展示了水质参数复合变化前后钢管和铸铁管管垢的微观形貌.钢管的初始管垢主要由棉球状晶体(α−FeOOH)、花簇状结构(γ−FeOOH)以及多面体型晶体(Fe_2O_3)组成[23-24].同样地,铸铁管内的初始管垢中亦可见相对规则的棱柱状结构(α−FeOOH)、花状结构(γ−FeOOH)以及块状晶体(Fe_2O_3).水质参数复合变化后,钢管管垢中出现针状结构(α−FeOOH),且花簇状及棉球状结构明显增多[25-26].而在铸铁管中水质参数复合变化后能够观察到大量棉球状结构(α−FeOOH)以及砂质状结构(γ−FeOOH).两种管材管垢均呈现大量孔隙,这些孔隙为吸附并富集无机污染物提供了条件.而当管垢发生溶解或破裂时,富集在其中的含铁物质会被大量释放,显著影响水质.

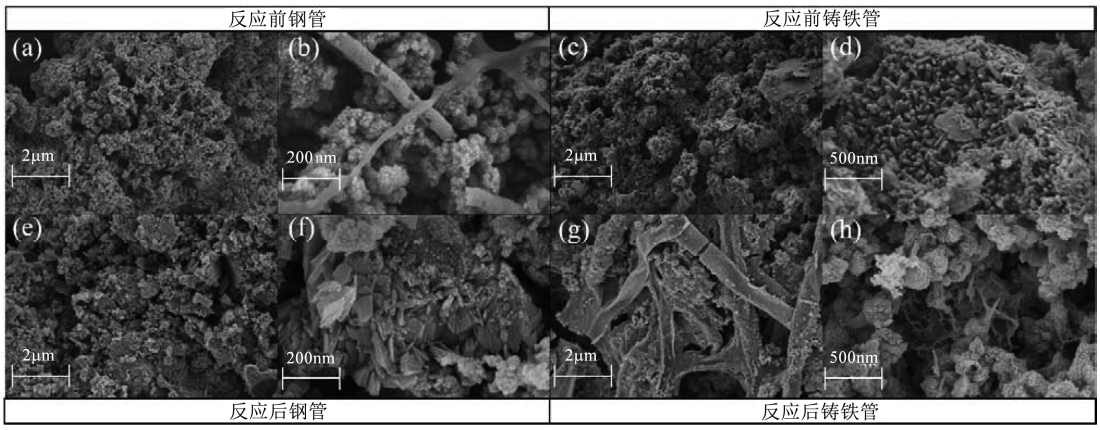


图 3　管垢微观形貌

Fig.3　Micromorphology of pipe scales

2.1.2　管垢的晶体组成　水质参数复合变化前后钢管和铸铁管中的管垢晶体组成与成分如图 4 和表 6 所示.可以看出,实验前后两种管材管垢的主要成分均为 α−FeOOH、γ−FeOOH、Fe_3O_4、Fe_2O_3、$CaCO_3$和 SiO_2,其中 α−FeOOH 的含量最高,超过了 37.00%.初始铸铁管管垢的 α−FeOOH、γ−FeOOH、$CaCO_3$和 SiO_2 含量较高,而钢管管垢的 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 含量较高.水质参数复合变化后,两种管材管垢中的

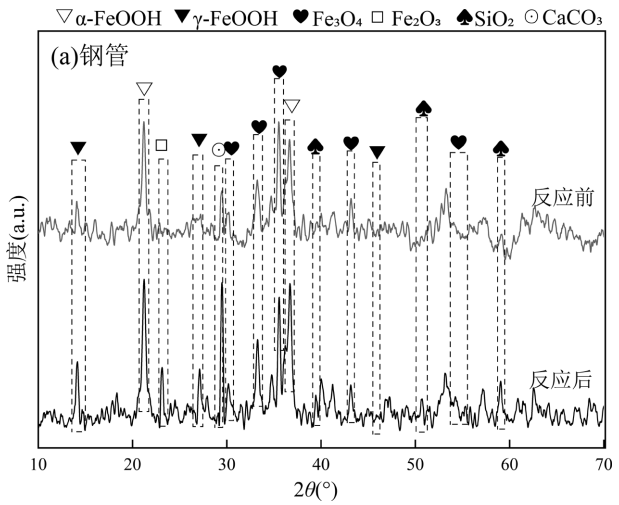
α−FeOOH 含量均有所增加,分别上升了 3.41%和 3.65%.此外,Fe_2O_3 的占比也出现了明显变化,其中,钢管管垢中的 Fe_2O_3 减少了 4.39%,而铸铁管管垢中的 Fe_2O_3 增加了 3.90%.水质参数复合变化对钢管管垢中的 γ−FeOOH、Fe_3O_4、$CaCO_3$ 和 SiO_2 的影响较小,其含量变化均小于 1.00%.但是,水质复合变化能够显著影响铸铁管管垢中上述物质的含量,其中,γ−FeOOH 和 $CaCO_3$ 的含量变化较大.γ−FeOOH 的比例由 25.19%降低至 13.82%,$CaCO_3$ 的比例则由 9.73%上升至 15.83%.

表 6 管垢成分(%)

Table 6 Composition of pipe scales (%)

类别	实验前钢管	实验后钢管	实验前铸铁管	实验后铸铁管
α−FeOOH	37.23	40.64	44.12	47.77
γ−FeOOH	20.09	19.76	25.19	13.82
Fe_3O_4	13.76	13.80	4.17	7.30
Fe_2O_3	12.81	8.42	3.40	7.30
SiO_2	9.56	10.02	13.39	11.00
$CaCO_3$	6.56	7.36	9.73	15.83

2.1.3 管垢官能团 根据傅里叶红外光谱分析(图 5),钢管管垢在 O−H 伸缩振动区显示出较强的双峰特征,3675.82cm^{-1} 处的尖锐峰和 3383.71cm^{-1} 处的宽峰分别对应了 α−FeOOH 结构羟基和吸附水分子的振动.2972.83cm^{-1} 和 2900.80cm^{-1} 处的 C−H 伸缩振动双峰表明管垢表面存在有机物吸附.1671.59cm^{-1} 处的 Fe−OH 弯曲振动峰和 1407.18cm^{-1} 处的 CO_3^{2-}/SO_4^{2-} 叠加峰强度适中.低波数区域的 1250.2cm^{-1} 为 C−S 伸缩振动,1049.56cm^{-1} 和 879.89cm^{-1} 处的 Si−O−Si 振动峰以及 799.29cm^{-1} 的 Fe−O 振动峰均表现出明显的特征吸收[27].



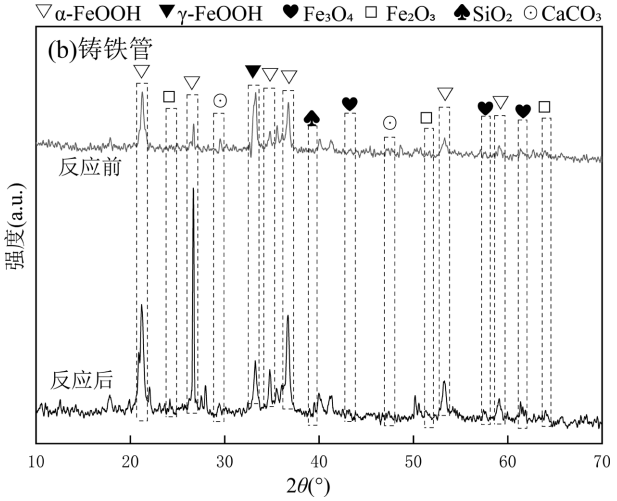


图 4 钢管和铸铁管管垢晶体组成

Fig.4 Composition of scale crystals in steel pipes and cast iron pipes

铸铁管管垢则在 3169.58cm^{-1} 处仅出现一个较弱的 O−H 伸缩振动峰,表明其含水量较低.C−H 伸缩振动区的 2972.38cm^{-1} 和 2900.77cm^{-1} 双峰与钢管相似.1637.02cm^{-1} 的 Fe−OH 弯曲振动峰和 1406.69cm^{-1} 的 CO_3^{2-}/SO_4^{2-} 叠加峰清晰可见.在低波数区域,1250.31cm^{-1} 处出现了 C−S 伸缩振动峰,而 1050.16cm^{-1} 和 879.89cm^{-1} 处的 Si−O−Si 振动峰 798.52cm^{-1} 处的 Fe−O 振动峰均显示出较强的吸收强度.

水质参数复合变化后,两种管材管垢的傅里叶红外光谱均发生了显著变化:钢管管垢中 O−H 伸缩振动峰的强度大幅降低,C−H 振动峰减弱,CO_3^{2-}/SO_4^{2-} 叠加峰明显增强并变宽,低波数区域的 Si−O−Si 和 Fe−O 振动峰强度也出现明显衰减.相比之下,铸铁管的光谱变化相对温和,主要表现为 Fe−OH 弯曲振动峰略有减弱,而 Si−O−Si 和 Fe−O 振动峰的强度基本保持稳定.

这些变化反映了水质耦合条件对管垢结构的不同影响.钢管管垢中 O−H 峰的显著减弱表明发生了严重的脱水作用[28],这会导致管垢结构的破坏.CO_3^{2-}/SO_4^{2-} 叠加峰的增强说明 SO_4^{2-} 与铁氧化物之间发生了强烈的相互作用[29],破坏了原有的钝化层结构.而铸铁管表现出更好的稳定性,主要得益于其中 Si−O 网络结构的支撑作用和 Fe_2O_3 相的保护效果,这种结构特征有效地抵抗了水质变化带来的冲击,维持了管垢的整体稳定性.

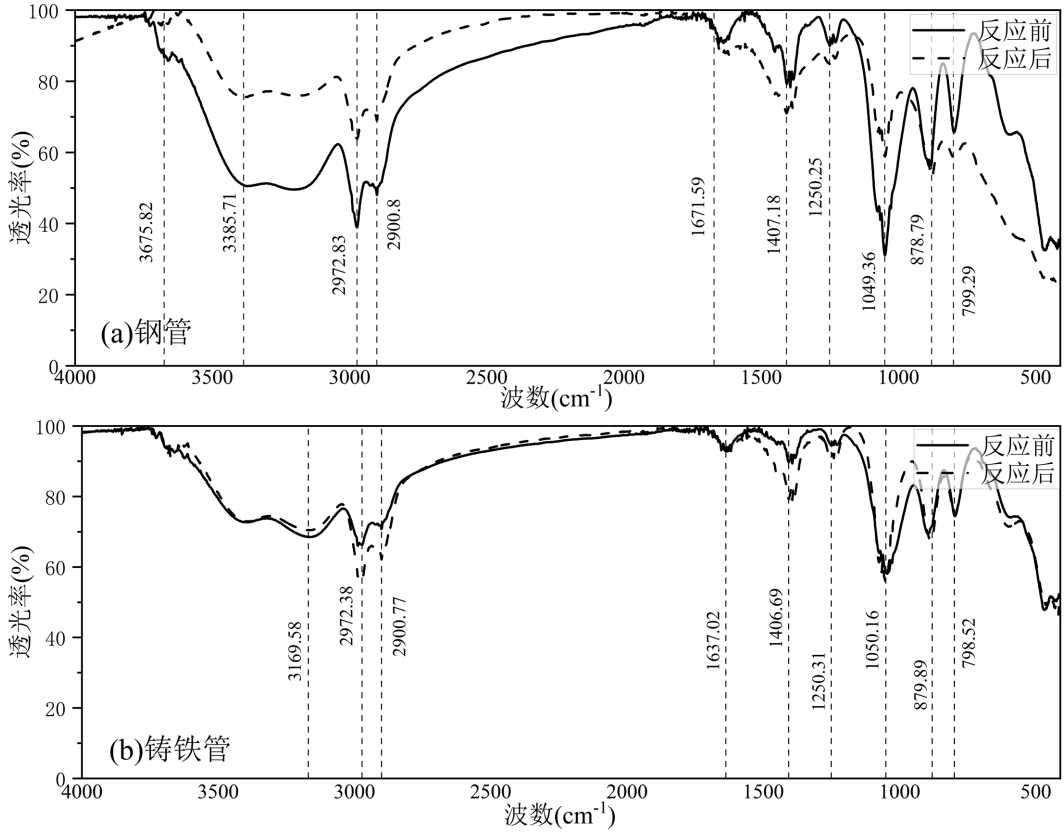


图 5　傅里叶光谱分析图:(a)钢管 (b)铸铁管

Fig.5　Fourier spectrum analysis: (a) steel pipe (b) cast iron pipe

2.2　出水 pH 值和 DO 含量

水质参数变化时不同停留时间下的出水 pH 值和 DO 如图 6 所示.可以看出, pH 值在反应前 12h 期整体呈现出较快的下降速率,在 12h 时达到最低,随后 pH 逐渐升高并达到平稳.这种变化趋势在 15 组实验中均有体现.管道中的 DO 浓度呈现持续下降趋势,这与已有研究结论一致[30].钢管内 DO 的平均消耗量为 5.45mg/L,而铸铁管内为 4.62mg/L.管网水中 DO 不断降低一是因为铁质管材腐蚀过程中, DO 作为电子受体参与还原反应,导致水中 DO 浓度降低.二是腐蚀过程形成的亚铁腐蚀产物会消耗 DO 生成更稳定的三价铁腐蚀产物[31].三是水体及腐蚀产物中存在的好氧微生物也会消耗 DO[32].随着水体中的 DO 浓度不断降低,管道的腐蚀反应以及微生物的呼吸作用都会受到抑制.因此随着停留时间的延长,管网水中的 DO 的含量呈现先快速下降后逐渐稳定于较低范围的趋势.值得注意的是,整个过程中钢管的 DO 消耗速率普遍快于铸铁管.

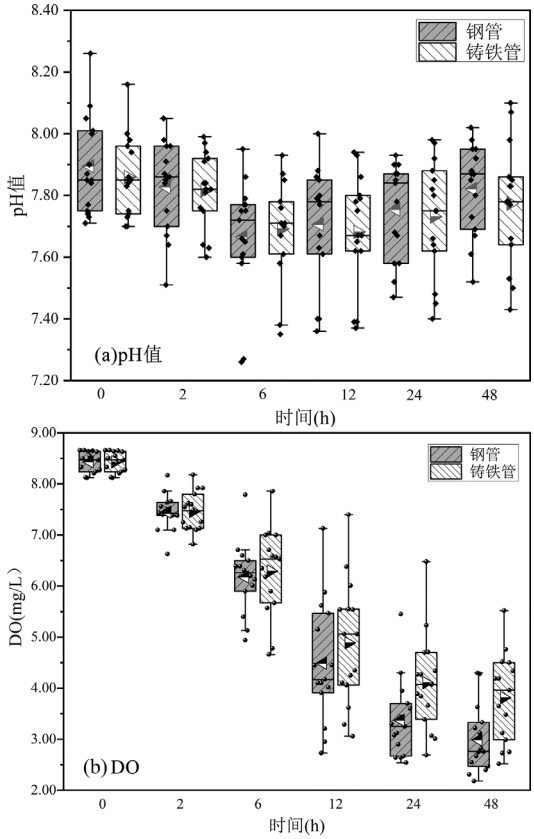


图 6　出水水质参数

Fig.6　Outlet water quality parameters

表 7 实验前后钢管和铸铁管管垢中铁的赋存形态(%)

Table 7 Iron forms steel and cast iron pipe scales before and after the experiment (%)

类别	可交换态铁	碳酸盐结合态铁	铁-有机配合物	易还原的铁氧化物	有机结合态铁	非晶形矿物胶体结合态铁	结晶氧化铁	残渣态铁
初始钢管	0.03	0.15	0.02	0.10	1.61	1.28	18.56	78.25
实验后钢管	0.04	0.02	0.18	0.09	3.16	0.77	13.80	81.95
初始铸铁管	0.02	0.02	0.01	0.05	0.02	0.32	15.98	83.58
实验后铸铁管	0.02	0.01	0.12	0.07	1.11	1.13	12.83	84.71

2.3 铁的赋存形态

表 7 表明了水质参数复合变化下钢管和铸铁管管垢赋存形态的变化.可以看出,初始钢管和铸铁管的管垢中 Fe 的残渣态金属部分占比最大,该结果王的研究结果一致[33],分别为 75.25%和 83.58%,这部分主要是以铁氧化物和原生硅酸盐矿物形式存在的铁[34].其次是结晶氧化铁,两种管垢中结晶氧化铁的含量分别为 18.56%和 15.98%.结晶氧化铁对无机污染物有较强的吸附能力,有利于微量金属在管垢中的富集[35].管垢中 Fe 的其他存在形式,包括可交换态、碳酸盐结合态和金属有机配合物结合态 Fe,含量均低于 2%.

水质参数复合变化后,管垢中的残渣态铁(原生硅酸盐)和结晶氧化铁仍然是 Fe 元素存在的主要形态.但残渣态 Fe 的占比有所增加,而结晶氧化铁的含量则有所降低,其中,钢管和铸铁管管垢中残渣态 Fe 的含量分别上升了 3.70%和 1.13%,两种管垢中结晶氧化铁的比例分别减少了 4.76%和 3.15%.主要原因是结晶氧化铁可以发生还原释放(式(1.3)),部分释放的铁会被硅酸盐矿物吸附并转化为稳定的残渣态.此外,由于钢管中的 DO 消耗量更大,其管垢中残渣态铁的含量增幅更大.同时,γ-FeOOH 不稳定,在实验过程中部分会转化为稳定的 α-FeOOH[36],转化时容易从管垢表面脱落并转化为残渣态.

两种管材管垢中有机结合态铁的含量均有所增加,主要原因是水中的 FA 会附着在管垢表面,从而能够与管垢中的 Fe^{2+}和 Fe^{3+}形成络合物.另一方面,FA 能够促进微生物的生长,在此过程中,导致管垢表面积减小[37],从而促进了结晶氧化铁向有机结合态铁的转化.

2.4 出水总铁浓度

图 7 表明了 FA、SO_4^{2-}和碱度耦合作用下钢管和铸铁管出水的总 Fe 浓度.可以看出,当 FA 浓度一定时,随着 LR 的增加(如第 1→4→7→10→13 组),钢管和铸铁管的铁释放量持续升高,钢管在 48h 内的铁释放量由 2.41mg/L 上升至 4.82mg/L,铸铁管由 2.56mg/L 升至 3.60mg/L,说明 LR 升高增强了水体的腐蚀性,促进了铁的释放[38].当 LR 浓度一定时,FA 浓度的增加同样显著促进了铁的释放(如组 1→3、组 4→6 等),表明 FA 可有效破坏管壁氧化膜结构并稳定溶出铁离子.

进一步对比第 1、3、10 和 15 组的结果,可以发现,当仅提高 FA 浓度时(从第 1 组的 2.00mg/L 升高至第 3 组 4.00mg/L),钢管和铸铁管的总铁浓度分别从 1.86 和 1.45mg/L 升高至 2.41 和 2.56mg/L,增幅约为 30%和 77%;当仅增加 SO_4^{2-}浓度时(从第 1 组的 40mg/L 到第 10 组的 240mg/L)两种管道出水总铁浓度的增幅约为 38%和 60%;而当 FA 和 SO_4^{2-}浓度同时升高时(C_{FA}升高至 4.00mg/L, $C_{SO_4^{2-}}$升高至 240mg/L),总铁浓度达到最高值,钢管和铸铁管分别为 4.82 和 3.60mg/L,增幅高达 159%和 148%.远大于单独升高 FA 或 SO_4^{2-}浓度而导致的总铁浓度增幅总和.

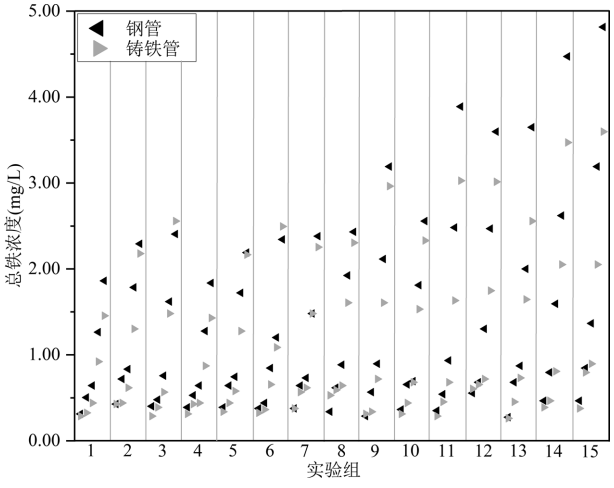


图 7 FA、SO_4^{2-}、碱度耦合作用下钢管和铸铁管出水总 Fe 浓度

Fig.7 Total Fe concentration in the effluent from steel pipes and cast iron pipes under the coupling effect of FA, SO_4^{2-} and AIK

这主要是因为高 SO_4^{2-}浓度促进电化学腐蚀过程,增强阴极反应,同时提高水体导电性;富里酸通过其羧基和酚羟基官能团在管道表面吸附,破坏氧化膜结构稳定性;而较低的碱度减弱了水体对酸性物质的缓冲能力,进一步加剧了腐蚀过程.三种因素的协同作用导致了最显著的铁释放现象.

当 LR 增大而 FA 减小时,比较 LR 相邻组别的铁释放结果:

当从第 3 组(FA=4mg/L,LR=0.56)变化到第 4 组(FA=2mg/L,LR=0.88)时,钢管和铸铁管的总铁浓度分别从 2.41 和 2.56mg/L 降低到 1.83 和 1.43mg/L,当从第 6 组(FA=4mg/L,LR=0.88)变化到第 7 组(FA=2mg/L,LR=1.32)时,钢管和铸铁管的总铁浓度分别从 2.34 和 2.49mg/L 变化为 2.38 和 2.25mg/L,当从第 9 组(FA=4mg/L,LR=1.32)变化到第 10 组(FA=2mg/L,LR=1.60)时,钢管和铸铁管的总铁浓度分别从 3.19 和 2.96mg/L 降低到 2.56 和 2.33mg/L,当从第 12 组(FA=4mg/L,LR=1.60)变化到第 13 组(FA=2mg/L,LR=2.64)时,钢管和铸铁管的总铁浓度分别从 3.60 和 3.01mg/L 变化为 3.65 和 2.56mg/L.这说明在低 LR 时,FA 的络合作用是促进铁释放的主导因素;而在中等 LR(如 0.88 和 1.32)时,FA 浓度变化对铁释放的影响相对减弱,尤其在高浓度 SO_4^{2-}背景下,SO_4^{2-}诱导的腐蚀作用占据主导,使 FA 降低后的铁释放变化不明显;在高 LR 条件下,FA 降低对钢管和铸铁管的影响表现出分化趋势:钢管铁释放量略升,而铸铁管因氧化膜稳定性提高或络合能力不足,其铁释放明显下降.这表明随着 LR 升高,FA 对铁释放的主导作用逐步被腐蚀环境所取代.

在实验初期(第 1~3 组)时,随着 FA 的浓度提升,在 48h 钢管和铸铁管的总铁分别从第 1 组的 2.29 和 2.18mg/L 到第 3 组的 3.89 和 3.03mg/L.钢管和铸铁管总铁差距逐渐缩小,直至铸铁管超过钢管.同样地,在 4~6 组,铁释放规律与实验组 1~3 类似,并且各时间点的铁释放量和 1~3 组相似,在 48h 时,4~6 组钢管的总铁浓度为 1.84,2.19,2.34mg/L,铸铁管的总铁浓度为 1.43,2.17,2.49mg/L.并且在 c_{FA}=4mg/L 时铸铁管的铁释放量在 48h 超过钢管.这是实验初始,铸铁管的 γ–FeOOH 含量较高,其松散多孔的结构为 FA 吸附提供了更大的比表面积.FA 吸附后通过静电排斥作用破坏 γ–FeOOH 的稳定性,并且高浓度的 FA 会提高水中的酸性,有助于 γ–FeOOH 向 α–FeOOH 转化[36].

而在 7–9 组实验中,钢管的铁释放量始终高于铸铁管,不同于前期实验中高 FA 条件下铸铁管超过钢管的现象,这主要是经过前 6 组实验后,铸铁管表面已形成了更稳定的表层,提高了其抗腐蚀能力.

表 8 显示了 FA、SO_4^{2-}和碱度对给水管网铁释放的影响程度.结果表明,三个水质参数与钢管和铸铁管的总铁浓度均显著相关(P<0.001).其中,FA 和 SO_4^{2-}浓度的提高能够显著促进 Fe 的释放,而碱度则表现出显著的抑制作用.

表 8　偏性相关性分析

Table 8　Partial correlation table

类别	SO_4^{2-}	碱度	FA
Fe(钢管)	0.538***	−0.611***	0.393***
Fe(铸铁管)	0.480***	−0.539***	0.473***

注:***表示<0.001.

2.5　铁释放预测模型

结合实验数据,得到如表 9 所示的主成分及其对应的特征值.

表 9　主成分表

Table 9　Principal component table

变量	Z_1		Z_2		Z_3	
	钢管	铸铁管	钢管	铸铁管	钢管	铸铁管
pH 值	0.762	0.860	0.363	0.249	−0.316	−0.268
DO(mg/L)	0.727	0.715	−0.661	−0.650	0.065	0.114
T(h)	−0.690	−0.599	0.636	0.575	−0.267	−0.484
SO_4^{2-}(mg/L)	0.441	0.403	0.670	0.727	0.336	0.272
碱度(mg/L $CaCO_3$)	0.552	0.562	0.558	0.595	0.345	0.285
FA(mg/L)	−0.378	−0.502	−0.104	0.064	0.870	0.820
方差贡献率(%)	37.096	38.995	66.163	67.360	85.567	86.476

钢管中变量 pH 值、DO、T、SO_4^{2-}、Alk 和 FA 与主成分 Z_1、Z_2 和 Z_3 的关系见式 14~16:

$$Z_1 = 0.511\mathrm{Log}[\mathrm{pH}] + 0.487\mathrm{Log}[\mathrm{DO}] - 0.462\mathrm{Log}[T] + 0.296\mathrm{Log}[SO_4^{2-}] + 0.370\mathrm{Log}[\mathrm{AlK}] - 0.253\mathrm{Log}[\mathrm{FA}] \quad (14)$$

$$Z_2 = 0.275\mathrm{Log}[\mathrm{pH}] - 0.501\mathrm{Log}[\mathrm{DO}] + 0.482\mathrm{Log}[T] + 0.507\mathrm{Log}[SO_4^{2-}] + 0.423\mathrm{Log}[\mathrm{AlK}] - 0.079\mathrm{Log}[\mathrm{FA}] \quad (15)$$

$$Z_3 = -0.293\mathrm{Log[pH]} + 0.060\mathrm{Log[DO]} - 0.247\mathrm{Log}[T] + 0.311\mathrm{Log}[SO_4^{2-}] + 0.320\mathrm{Log[AlK]} + 0.806\mathrm{Log[FA]} \quad (16)$$

铸铁管中 6 个变量与 Z_1、Z_2 和 Z_3 的关系为:

$$Z_1 = 0.556\mathrm{Log[pH]} + 0.467\mathrm{Log[DO]} - 0.392\mathrm{Log}[T] + 0.311\mathrm{Log}[SO_4^{2-}] + 0.320\mathrm{Log[AlK]} + 0.806\mathrm{Log[FA]} \quad (17)$$

$$Z_2 = 0.191\mathrm{Log[pH]} - 0.498\mathrm{Log[DO]} + 0.441\mathrm{Log}[T] + 0.557\mathrm{Log}[SO_4^{2-}] + 0.456\mathrm{Log[AlK]} + 0.049\mathrm{Log[FA]} \quad (18)$$

$$Z_3 = -0.250\mathrm{Log[pH]} + 1.106\mathrm{Log[DO]} - 0.452\mathrm{Log}[T] + 0.254\mathrm{Log}[SO_4^{2-}] + 0.266\mathrm{Log[AlK]} + 0.766\mathrm{Log[FA]} \quad (19)$$

利用线性回归法,建立钢管和铸铁管出水总 Fe 浓度的与 3 个主成分之间的关系,即:

钢管中:

$$\mathrm{Log[Fe]} = -0.048 - 0.659Z_1 + 0.418Z_2 - 0.002Z_3 \quad (20)$$

铸铁管中:

$$\mathrm{Log[Fe]} = -0.307 - 0.683Z_1 + 0.453Z_2 - 0.039Z_3 \quad (21)$$

将式(14)~(16)带入式(20),式(17)~(19)带入式(21),得到水质参数耦合变化下的铁释放模型,如表 10 所示.

表 10 铁释放模型

Table 10 Iron release model

管材	铁释放预测模型
钢管	$\mathrm{Fe} = \frac{T^{0.485}[SO_4^{2-}]^{0.017}\mathrm{FA}^{0.132}}{10^{0.048}\mathrm{DO}^{0.530}\mathrm{pH}^{0.221}\mathrm{Alk}^{0.068}}$
铸铁管	$\mathrm{Fe} = \frac{T^{0.485}[SO_4^{2-}]^{0.063}\mathrm{FA}^{0.217}}{10^{0.307}\mathrm{DO}^{0.549}\mathrm{pH}^{0.288}\mathrm{Alk}^{0.055}}$

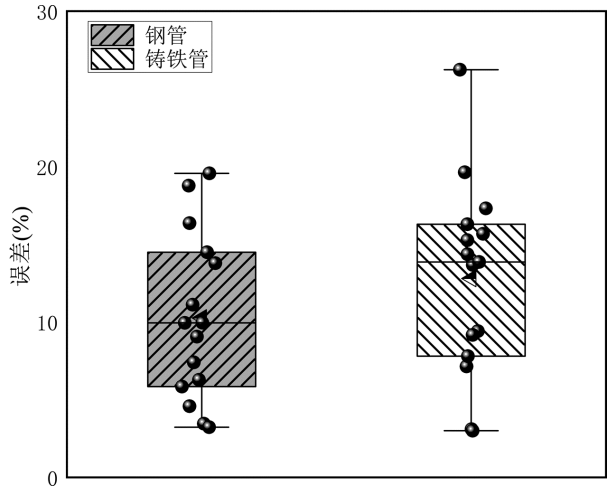


图 8 出水总 Fe 浓度预测值与真实值的误差

Fig.8 Errors between the predicted and true values of total Fe concentrations

图 8 表明了钢管和铸铁管的铁释放预测模型误差.由图可知,模型的平均误差均低于 15%,说明模型预测精度较高,其中,钢管的平均误差为 10.25%,分布集中且波动范围较小,铸铁管的平均误差为 12.79%,整体预测趋势较为稳定.

3 结论

3.1 FA、SO_4^{2-}和碱度耦合变化后,钢管和铸铁管垢中 α−FeOOH 含量增加,γ−FeOOH 含量降低.铁主要以残渣态(钢管 78.25%,铸铁管 83.58%)和结晶氧化铁结合态(钢管 18.56%,铸铁管 15.98%)存在.

3.2 富里酸(FA)、硫酸盐(SO_4^{2-})与碱度(Alk)的耦合作用显著影响给水管网中铁释放行为.在 FA=4mg/L、SO_4^{2-}=240mg/L、Alk=100mg/L 条件下,钢管与铸铁管的铁释放量达到峰值(分别为 4.82mg/L 和 3.60mg/L). SO_4^{2-}与 FA 通过破坏管垢氧化膜稳定性及促进电化学腐蚀显著加剧铁释放,而碱度通过形成碳酸盐保护膜抑制释放,其影响强度顺序为:碱度>SO_4^{2-}> FA.

3.3 基于主成分分析建立了关于 FA、SO_4^{2-}、Alk、pH 值、DO、T 的铁释放预测模型,该模型钢管与铸铁管的平均预测误差分别为 10.25%和 12.79%,性能良好.

参考文献:

[1] 胡 玲.供水管道内腐蚀鉴定技术与模拟方法研究进展 [J]. 净水技术, 2024,43(2):17−26,69.
Hu Ling. Research progress on corrosion identification technology and simulation method in water supply pipelines [J]. Water Purification Technology, 2024,43(2):17−26,69.

[2] 焦 馨.城市供水水质产生的投诉原因及应对措施探讨 [J]. 城市建设理论研究(电子版), 2023,(30):214−216.
Jiao Xin. Discussion on the causes and countermeasures of complaints about urban water supply quality [J]. Urban Construction Theory Research (Electronic Edition), 2023,(30):214−216.

[3] Wang J Y, Yan H X, Xin K L, et al. Iron stability on the inner wall of prepared polyethylene drinking pipe: Effects of multi−water quality factors [J]. Sci Total Environ, 2019,658:1006−1012.

[4] Yang F, Shi B, Bai Y, et al. Effect of sulfate on the transformation of corrosion scale composition and bacterial community in cast iron water distribution pipes [J]. Water Research, 2014,59:46−57.

[5] Peng C Y, Ferguson J F, Korshin G V. Effects of chloride, sulfate and natural organic matter (NOM) on the accumulation and release of trace−level inorganic contaminants from corroding iron [J]. Water Research, 2013,47(14):5257−5569.

[6] 刘 菁,田一梅,刘云慧,等.pH 值、硫酸根和温度对钢管管垢中铬释放的影响 [J] 中国环境科学, 2022,42(12):5679−5686.
Liu J, Tian Y M, Liu Y H, et al. Effects of pH, sulfate and temperature on chromium release from steel pipe scale [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2022,42(12):5679−5686.

[7] Stumn W, Sulzberger B. The cycling of iron in natural environments:

Considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992,56(8):3233−3257.

[8] Xiao K, LI Z, Song J, et al. Effect of concentrations of Fe^{2+} and Fe^{3+} on the corrosion behavior of carbon steel in Cl^- and SO_4^{2-} aqueous environments [J]. Metals and Materials International, 2021,27(8):2623−2633.

[9] Lytle D A, Sarin P, Snoeyink V L. The effect of chloride and orthophosphate on the release of iron from a cast iron pipe section [J]. Journal of Water Supply: Research and Technology−Aqua, 2005,54 (5):267−281.

[10] Sun H, Shi B, Yang F, et al. Effects of sulfate on heavy metal release from iron corrosion scales in drinking water distribution system [J]. Water Research, 2017,114:69−77.

[11] 董续成,管　方,徐利婷,等.海洋环境硫酸盐还原菌对金属材料腐蚀机理的研究进展 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021,41(1):1−12.
Dong X C, Guan F, Xu L T, et al. Research progress on corrosion mechanism of metallic materials by sulfate−reducing bacteria in marine environment [J]. Chinese Journal of Corrosion and Protection, 2021,41(1):1−12.

[12] Yang F, Shi B Y, Zhang W Y, et al. et al. Evaluation of the effect of sulfate, alkalinity and disinfector on iron release of iron pipe and iron corrosion scale characteristics under water quality changing condition using response surface methodology [J]. Earth and Environmental Science, 2018.

[13] Claudia L, Caldeira V S T C, Kwadwo Osseo−Asare. The role of carbonate ions in pyrite oxidation in aqueous systems [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010,74(6):1777−1789.

[14] 蒋　境,辛卓航,邹苏红,等.pH、碱度和缓蚀剂对抑制给水管网铁释放的效果研究 [J]. 给水排水, 2021,57(S1):422−427.
Jiang J, Xin Z H, Zou S H, et al. Study on the effects of pH, alkalinity and corrosion inhibitors on inhibiting iron release in water supply networks [J]. Water & Wastewater, 2021,57(S1):422−427.

[15] Hur J, Schlautman M A. Molecular weight fractionation of humic substances by adsorption onto minerals [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003,264(2):313−321.

[16] Liu H, Schonberger K D, Peng C−Y, et al. Effects of blending of desalinated and conventionally treated surface water on iron corrosion and its release from corroding surfaces and pre−existing scales [J]. Water Research, 2013,47(11):3817−3826.

[17] Benjamin M M, Sontheimer H, Leroy P. Corrosion of iron and steel in internal corrosion of water distribution systems [R]. Denver (CO): AWWA Research Foundation, 1996.

[18] Xue S, Yi X, Peng J, et al. Fulvic Acid Enhances Nitrogen Fixation and Retention in Paddy Soils through Microbial−Coupled Carbon and Nitrogen Cycling [J]. Environmental Science & Technology, 2024, 58(42):18777−18787.

[19] 刘宏伟,徐大可,吴亚楠,等.微生物生物膜下的钢铁材料腐蚀研究进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015,27(5):409−418.
Liu H W, Xu D, Wu Y N, et al. Research progress on corrosion of steel materials under microbial biofilms [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2015,27(5):409−418.

[20] Wang H B, Hu C, Zhang L L, et al. Effects of microbial redox cycling of iron on cast iron pipe corrosion in drinking water distribution systems [J]. Water Research, 2014,65:362−70.

[21] 高玖藜.供水管道铁释放现象影响因素研究 [D]. 杭州:浙江大学, 2013.
Gao J L. Research on influencing factors of iron release phenomenon in water supply pipelines [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.

[22] Krishnamurti G S R, Naidu R. Solid−Solution Speciation and Phytoavailability of Copper and Zinc in Soils [J]. Environmental Science & Technology, 2002,36(12):2645−2651.

[23] CUI Y, LIU S, SMITH K, et al. Characterization of corrosion scale formed on stainless steel delivery pipe for reclaimed water treatment [J]. Water Research, 2016,88:816−825.

[24] Choi J, Choi B G, Hong S. Effects of NF treated water on corrosion of pipe distribution system and its implications to blending with conventionally treated water [J]. Desalination, 2015,360:138−145.

[25] Wang H, Hu C, Li X. Characterization of biofilm bacterial communities and cast iron corrosion in bench−scale reactors with chloraminated drinking water [J]. Engineering Failure Analysis, 2015, 57:423−433.

[26] Zhang H, Zhang S, Liu Y, et al. Effects of chloride on corrosion scale compositions and heavy metal release in drinking water distribution systems [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024,465:133452.

[27] Jia S, Tian Y, Li J, et al. Field study on the characteristics of scales in damaged multi−material water supply pipelines: Insights into heavy metal and biological stability [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022,424:127324.

[28] 牛天超,袁亚仙,姚建林,等.含水离子液体/金属界面结构的 SERS 研究 [J] 中国科学:化学, 2010,40(8):1080−1084.
Niu T C, Yuan Y X, Yao J L, et al. SERS study on the structure of aqueous ionic liquid/metal interface [J]. Science in China: Chemistry. 2010,40(8):1080−4.

[29] 王　锐,方　敦,牛鹏举,等.Mn^{2+}掺杂对晶质氧化铁结构与红外光谱特征的影响 [J]. 土壤学报, 57(4):898−907.
Wang R, Fang D, Niu P, et al. Effects of Mn^{2+} doping on the structure and infrared spectral characteristics of crystalline iron oxide [J]. Acta Pedologica Sinica, 57(4):898−907.

[30] Hu J, Dong H, Xu Q, et al. Impacts of water quality on the corrosion of cast iron pipes for water distribution and proposed source water switch strategy [J]. Water Research, 2018,129:428−435.

[31] Li M, Wang Y, Liu Z, et al. Metal−release potential from iron corrosion scales under stagnant and active flow, and varying water quality conditions [J]. Water Research, 2020,175:115675.

[32] 郭雅静.供水管网管垢中锰和镉释放机理研究 [D]. 天津:天津大学, 2018.
Guo Y J. Study on the release mechanism of manganese and cadmium from scale in water supply networks [D]. Tianjin: Tianjin University, 2018.

[33] 王甜甜.煤系铁赋存形态及水-煤/岩作用过程中的溶解释放机制—以东部草原某矿为例 [J]. 煤田地质与勘探, 2023,51(7):92−102.
Wang T T. Occurrence morphology of iron in coal−bearing strata and dissolution and release mechanisms during water−coal/rock interactions—a case study of a mine in the eastern grasslands [J]. Coalfield Geology and Exploration, 2023,51(7):92−102.

[34] Li X, Thornton I. Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities [J]. Applied Geochemistry, 2001,16(15):1693−706.

[35] 高佳丽.给水管网沉积物中重金属赋存形态解析及潜在生态风险评价 [D]. 秦皇岛:燕山大学, 2019.
Gao, J L. Analysis of the occurrence speciation of heavy metals in sediments of water supply networks and assessment of potential ecological risks [D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2019.

[36] Ishikawa T, Takeuchi K, Kandori K, et al. Transformation of γ−FeOOH to α−FeOOH in acidic solutions containing metal ions [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005,266(1):155−159.

[37] Pan W, Kan J, Inamdar S, et al. Dissimilatory microbial iron reduction release DOC (dissolved organic carbon) from carbon−ferrihydrite association [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2016,103:232−240.

[38] 王　龙,张　卉,张　珊,等.流速、pH 值、硫酸根和碱度耦合变化对管网铁释放的影响 [J]. 中国环境科学, 2025,45(1):124−131.
Wang L, Zhang H, Zhang S, et al. Effects of coupled changes in flow rate, pH, sulfate and alkalinity on iron release from pipeline network [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2025,45(1):124−131.

作者简介：范明洲(2001−),男,山东青岛人,西安建筑科技大学硕士研究生,主要从事给水管网中金属释放研究.13061282965@163.com.